

PAT-NO: JP363224217A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 63224217 A

TITLE: METHOD AND DEVICE FOR FORMING DEPOSITION FILM

PUBN-DATE: September 19, 1988

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

KANAI, MASAHIRO

SANO, MASAFUMI

TSUDA, HISANORI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

CANON INC

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP62056484

APPL-DATE: March 13, 1987

INT-CL (IPC): H01L021/205, H01L031/04

US-CL-CURRENT: 118/719

ABSTRACT:

PURPOSE: To simplify the control of film forming conditions as well as to make it possible to mass produce the title deposition film by a method wherein activating space and film-forming space are communicated, and they are partitioned by the mesh-like heat-generating material consisting of the simple substance or the alloy of the transition metal having catalytic effect.

CONSTITUTION: Raw gas is activated in an activation chamber A107 in advance

and used as a precursor, the raw gas passes through a carrying tube 108, branched and then introduced into a film-forming chamber 101 from an introduction tube 109. The introduction tube 109 passes through an activation chamber B103, introduced into the film-forming chamber 101 through the meshes of a mesh-like heat generating material 102 consisting of the single unit or the alloy of a transition metal, the mesh-like heat generating material 102 is provided on the boundary between the activation chamber B103 and the film-forming chamber 101, and each chamber is separated. Also, said mesh-like heat generating material 102 generates heat by the application of a current from a conductor 122. On the other hand, the gas containing hydrogen is introduced into the activation chamber B103 from a gas introducing tube 104. As a result, a deposition film can be formed in a highly efficient and excellent reproducible manner, and the simplification in control of film-forming conditions and mass production of the title deposition film can be accomplished easily.

COPYRIGHT: (C)1988,JPO&Japio

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-224217

⑮ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和63年(1988)9月19日

H 01 L 21/205
// H 01 L 31/047739-5F
B-6851-5F

審査請求 未請求 発明の数 2 (全17頁)

⑭ 発明の名称 堆積膜形成法及び堆積膜形成装置

⑯ 特 願 昭62-56484

⑰ 出 願 昭62(1987)3月13日

⑱ 発 明 者	金 井	正 博	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キャノン株式会社内
⑱ 発 明 者	佐 野	政 史	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キャノン株式会社内
⑱ 発 明 者	津 田	尚 徳	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キャノン株式会社内
⑲ 出 願 人	キャノン株式会社			東京都大田区下丸子3丁目30番2号
⑲ 代 理 人	弁理士 山下 穰平			

明 細 書

1. 発明の名称

堆積膜形成法及び堆積膜形成装置

2. 特許請求の範囲

(1) 基体上に堆積膜を形成する為の成膜空間に、活性化空間(A)において生成される堆積膜形成用の原料となる前駆体と、活性化空間(B)において生成され、前記前駆体と相互作用をする活性種と、を夫々導入することによって、前記基体上に堆積膜を形成する堆積膜形成法において、

前記活性化空間(B)において活性種を生成する手段としてマイクロ波放電を用い、活性化空間(B)と成膜空間とは連通し、且つ触媒効果を有する遷移金属の単体又は合金から成る網状の発熱体によって仕切られていることを特徴とする堆積膜形成法。

(2) 基体上に堆積膜を形成する為の成膜室、及び堆積膜形成用の原料となる前駆体を生成する活性化室(A)と、前記前駆体と相互作用をする活性種を生成する活性化室(B)とを有する堆積膜形成

装置において、

前記活性化室(B)において活性種を生成する手段としてマイクロ波発生装置が備えられ、活性化室(B)と成膜室とは連通し、これらを仕切る手段として触媒効果を有する遷移金属の単体又は合金より成る網状の発熱体が備えられていることを特徴とする堆積膜形成装置。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は堆積膜、とりわけ機能性膜、殊に半導体デバイス、光起電力素子、薄膜半導体素子、電子写真用の感光デバイス、画像入力用のラインセンサー、撮像デバイスなどに用いる非晶質乃至は結晶質の堆積膜を形成するのに好適な方法及びその装置に関する。

〔従来技術〕

例えばアモルファスシリコン膜の形成には、真空蒸着法、プラズマCVD法、CVD法、反応性スパッタリング法、イオンプレーティング法、光CVD法などが試みられており、一般的には、プラズ

マCVD法が広く用いられ、企業化されている。

而乍ら、アモルファスシリコンで構成される堆積膜は電気的、光学的特性及び、繰返し使用での疲労特性あるいは使用環境特性、更には均一性、再現性を含めて生産性、量産性の点において更に総合的な特性の向上を図る余地がある。

従来から一般化されているプラズマCVD法によるアモルファスシリコン堆積膜の形成に於ての反応プロセスは、従来のCVD法に比較してかなり複雑であり、その反応機構も不明な点が少なくなかった。又、その堆積膜の形成パラメーターも多く（例えば基体温度、導入ガスの流量と比、形成時の圧力、高周波電力、電極構造、反応容器の構造、排気速度、プラズマ発生方式など）これらの多くのパラメータの組み合わせによるため、時にはプラズマが不安定な状態になり、形成された堆積膜に著しい悪影響を与えることが少なくなかった。そのうえ、装置特有のパラメーターを装置ごとに選定しなければならず、したがって、製造条件を一般化することがむずかしいというのが実状

に於いて膜にダメージを与え膜品質の低下、膜品質の不均一化の要因となっている。

他方、通常のCVD法による従来の技術では、高温を必要とし、実用可能な特性を有する堆積膜が得られていなかった。

上述の如く、アモルファスシリコン膜の形成に於て、その実用可能な特性、均一性を維持させながら低コストな装置で量産化できる形成方法を開発することが切望されている。

これ等のことは、前述のアモルファスシリコン膜に限らず、多結晶シリコン膜（微結晶相を呈するものを含む）等他の非単結晶シリコン膜や非単結晶質乃至単結晶質の他の機能性膜、例えばシリコン—ゲルマニウム合金膜、窒化シリコン膜、炭化シリコン膜、酸化シリコン膜に於ても各々同様のことがいえる。

〔発明の解決すべき問題点〕

本発明は、上述したプラズマCVD法の欠点を除去すると同時に、従来の形成方法によらない新規な堆積膜形成法及びその装置を提供すべくなされ

であった。

一方、アモルファスシリコン膜として電気的、光学的特性が各用途を十分に満足させ得るものを発現させるには、現状ではプラズマCVD法によって形成することが最良とされている。

而乍ら、プラズマCVD法では、前記したように、堆積膜の形成パラメーターが複雑なため、均一な成膜条件を、くり返し作り出すことがむずかしく、特に、大面積にわたって堆積膜を形成する場合には、形成される膜の膜厚及び膜品質の均一性を十分に満足させて、膜形成を再現性良くおこなうことが困難であった。また、量産化を図る場合には、その量産のための管理項目も複雑になり、管理許容幅も狭くなり、装置の調整も微妙であることから、これらのことが、今後改善すべき問題点として指摘されている。

又プラズマCVD法の場合には、成膜される基体の配されている堆積空間に於いて高周波或いはマイクロ波等によって直接プラズマを発生している為に、発生する電子や多数のイオン種が成膜過程

たものである。

本発明は、また、形成される膜の特性を保持し、堆積速度の向上を図りながら膜厚の均一な堆積膜を大面積にわたって再現性良く高効率で生産することができる堆積膜形成法及びその装置を提供することである。

本発明は、更に、膜形成条件の管理の簡素化、膜の量産化を容易に達成させることができる堆積膜形成法及びその装置を提供すべくなされたものである。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明の堆積膜形成法は、基体上に堆積膜を形成する為の成膜空間に、活性化空間(A)において生成される堆積膜形成用の原料となる前駆体と、活性化空間(B)において生成され、前記前駆体と相互作用をする活性種と、を夫々導入することによって、前記基体上に堆積膜を形成する堆積膜形成法において、前記活性化空間(B)において活性種を生成する手段としてマイクロ波放電を用い、活性化空間(B)と成膜空間とは連通し、且つ触媒

効果を有する遷移金属の単体又は合金から成る網状の発熱体によって仕切られていることを特徴としている。

また、本発明による堆積膜形成装置は、基体上に堆積膜を形成する為の成膜室、及び堆積膜形成用の原料となる前駆体を生成する活性化室(A)と、前記前駆体と相互作用をする活性種を生成する活性化室(B)とを有する堆積膜形成装置において、前記活性化室(B)において活性種を生成する手段としてマイクロ波発生装置が備えられ、活性化室(B)と成膜室とは連通し、これらを仕切る手段として触媒効果を有する遷移金属の単体又は合金より成る網状の発熱体が備えられていることを特徴としている。

本発明方法では、堆積膜を形成する為の成膜空間において、プラズマを生起させる代りに、成膜空間に、一方から、活性化空間(A)において生成された前駆体を導入し、また他方から活性化空間(B)でマイクロ波放電の作用下で生成された活性種を導入し、化学反応させることにより堆積膜が

きる。

更に、活性種はマイクロ波放電による活性化及び前記網状発熱体の触媒作用による活性化を受けることができ、かつ堆積膜を形成する為の基体の近傍でマイクロ波プラズマの基体への照射を防ぎながら生成することができるため、比較的寿命の短い活性種を従来よりも効率良く基体上に供給することができ、したがって、ガスの使用効率を格段に向上させることができる。

更に、本発明では、遷移金属の単体又は合金より成る発熱体が網状であるため、マイクロ波の成膜空間への漏洩を防ぎながら活性種のみは成膜空間へ供給できた。このメッシュの面積を基板の膜形成面の大きさに応じて任意に調整することにより、膜形成面上に均一な量の水素を含むガスより生成される活性種を供給することができ、大面積にわたって均一な堆積膜を形成することができる。

前記網状発熱体の網目(メッシュ)の形状は、特に制限されないが、マイクロ波の漏洩を防ぐ意

形成される。この化学反応には、前記網状の発熱体が触媒作用を呈する。又、活性化空間(B)と成膜空間とが網状発熱体により仕切られているため、基体は活性化空間(B)でのマイクロ波放電にさらされることがなく、形成される堆積膜は、成膜中にエッチング作用、或いはその他の例えば異常放電作用などによる悪影響を受けることはない。

尚、本発明での「前駆体」とは、形成される堆積膜の原料に成り得るものを云う。「活性種」とは、前記前駆体と化学的相互作用を起して例えば前駆体にエネルギーを与えたり、前駆体と化学的に反応したりして、前駆体をより効率よく堆積膜が形成出来る状態にする役目を荷うものを云う。従って、活性種としては、形成される堆積膜を構成する構成要素に成る構成要素を含んでいても良く、或いはその様な構成要素を含んでいなくとも良い。

又、本発明によれば、成膜空間の雰囲気温度、基体温度を所望に従って任意に調節することがで

見で、目の開き乃至孔径は、マイクロ波の波長の1/2以下、更には1/4以下であることが望ましい。また、網目の形状は矩形、円形、不定形等任意であり、パンチングメタル等の孔形状でもよい。

本発明では、活性化空間(A)で生成される前駆体は、生産性及び取扱い易さなどの点から、その寿命が0.1秒以上、より好ましくは1秒以上、最適には10秒以上あるものが、所望に従って選択されて使用される。

本発明において、活性化空間(A)で前駆体を生成させるための成膜用の原料ガスとしては、ケイ素とハロゲンを含む化合物、炭素とハロゲンを含む化合物、ゲルマニウムとハロゲンを含む化合物等の1種又は2種以上が挙げられる。

これらの化合物は、それぞれ単独で用いても、また、適宜必要に応じて併用しても差支えない。

ケイ素とハロゲンを含む化合物としては、例えば鎖状又は環状シラン化合物の水素原子の一部乃至全部をハロゲン原子で置換した化合物が用いら

れ、具体的には、例えば、 $\text{Si}u\text{Y}2u+2$ (u は 1 以上の整数、 Y は F, Cl, Br, 及び I より選択される少なくとも 1 種の元素である。) で示される鎖状ハロゲン化ケイ素、 $\text{Si}v\text{Y}2v$ (v は 3 以上の整数、 Y は前述の意味を有する。) で示される環状ハロゲン化ケイ素、 $\text{Si}u\text{H}x\text{Y}y$ (u 及び Y は前述の意味を有する、 $x + y = 2u$ 又は $2u + 2$ である。) で示される鎖状又は環状化合物などが挙げられる。

具体的には例えば SiF_4 , $(\text{SiF}_2)_5$, $(\text{SiF}_2)_6$, $(\text{SiF}_2)_4$, Si_2F_6 , Si_3F_8 , SiHF_3 , SiH_2F_2 , $\text{Si}_2\text{H}_2\text{F}_4$, $\text{Si}_2\text{H}_3\text{F}_3$, SiCl_4 , $(\text{SiCl}_2)_5$, SiBr_4 , $(\text{SiBr}_2)_5$, Si_2Cl_6 , Si_2Br_6 , SiHCl_3 , SiHBr_3 , SiHI_3 , $\text{Si}_2\text{Cl}_3\text{F}_3$ などのガス状態の又は容易にガス化し得るものが挙げられる。

これらのケイ素化合物は、1 種用いても 2 種以上を併用してもよい。

また、炭素とハロゲンを含む化合物としては、例えば鎖状又は環状炭化水素化合物の水素原子の一部乃至全部をハロゲン原子で置換した化合物が

で置換した化合物が用いられ、具体的には、例えば、 $\text{Ge}u\text{Y}2u+2$ (u は 1 以上の整数、 Y は F, Cl, Br, 及び I より選択される少なくとも 1 種の元素である。) で示される鎖状ハロゲン化ゲルマニウム、 $\text{Ge}v\text{Y}2v$ (v は 3 以上の整数、 Y は前述の意味を有する。) で示される環状ハロゲン化ゲルマニウム、 $\text{Ge}u\text{H}x\text{Y}y$ (u 及び Y は前述の意味を有する、 $x + y = 2u$ 又は $2u + 2$ である。) で示される鎖状又は環状化合物などが挙げられる。

具体的には例えば GeF_4 , $(\text{GeF}_2)_5$, $(\text{GeF}_2)_6$, $(\text{GeF}_2)_4$, Ge_2F_6 , Ge_3F_8 , GeHF_3 , GeH_2F_2 , $\text{Ge}_2\text{H}_2\text{F}_4$, $\text{Ge}_2\text{H}_3\text{F}_3$, GeCl_4 , $(\text{GeCl}_2)_5$, GeBr_4 , $(\text{GeBr}_2)_5$, Ge_2Cl_6 , Ge_2Br_6 , GeHCl_3 , GeHBr_3 , GeHI_3 , $\text{Ge}_2\text{Cl}_3\text{F}_3$ などのガス状態の又は容易にガス化し得るものが挙げられる。

用いられ、具体的には、例えば、 $\text{CuY}2u+2$ (u は 1 以上の整数、 Y は F, Cl, Br, 及び I より選択される少なくとも 1 種の元素である。) で示される鎖状ハロゲン化炭素、 $\text{C}v\text{Y}2v$ (v は 3 以上の整数、 Y は前述の意味を有する。) で示される環状ハロゲン化ケイ素、 $\text{CuH}x\text{Y}y$ (u 及び Y は前述の意味を有する、 $x + y = 2u$ 又は $2u + 2$ である。) で示される鎖状又は環状化合物などが挙げられる。

具体的には例えば CF_4 , $(\text{CF}_2)_5$, $(\text{CF}_2)_6$, $(\text{CF}_2)_4$, C_2F_6 , C_3F_8 , CHF_3 , CH_2F_2 , CCl_4 , $(\text{CCl}_2)_5$, CBr_4 , $(\text{CBr}_2)_5$, C_2Cl_6 , C_2Br_6 , CHCl_3 , CHI_3 , $\text{C}_2\text{Cl}_3\text{F}_3$ などのガス状態の又は容易にガス化し得るものが挙げられる。

これらの炭素化合物は、1 種用いても 2 種以上を併用してもよい。

また、ゲルマニウムとハロゲンを含む化合物としては、例えば鎖状又は環状水素化ゲルマニウム化合物の水素原子の一部乃至全部をハロゲン原子

成膜用の原料ガスの複数をを用いる場合には、予め混合して活性化空間内に導入することもできるし、あるいはこれらの成膜用の原料ガスを夫々独立した供給源から各個別に供給し、活性化空間に導入することもできる。また、活性化空間(B)に導入されて活性種を生成する物質としては、例えば水素を含むガスが好ましく用いられる。水素を含むガスとしては、水素単体、あるいは水素とハロゲンを含む化合物(例えば HF, HCl ガス等)、これらと Ar, He 等の不活性ガスを併用したものを挙げることができる。

本発明の方法により形成される堆積膜は、成膜中又は成膜後に不純物元素でドーピングすることが可能である。使用する不純物元素としては、p 形不純物として、周期律表第 III 族 A の元素、例えば B, Al, Ga, In, Tl 等が好適なものとして挙げられ、n 形不純物としては、周期律表第 V 族 A の元素、例えば P, As, Sb, Bi 等が好適なものとして挙げられるが、特に B, Ga, P, Sb 等が最適である。ドーピングされる不純物の量は、所望される

電気的、光学的特性に応じて適宜決定される。

かかる不純物元素を成分として含む物質（不純物導入用物質）としては、常温常圧でガス状態であるか、あるいは少なくとも堆積膜形成条件下で気体であり、適宜の気化装置で容易に気化しうる化合物を選択するのが好ましい。この様な化合物としては、 PH_3 、 P_2H_5 、 PF_3 、 PF_5 、 PCl_3 、 AsH_3 、 AsF_3 、 AsF_5 、 AsCl_3 、 SbH_3 、 SbF_3 、 SbH_5 、 BF_3 、 BCl_3 、 BBr_3 、 B_2H_6 、 B_4H_{10} 、 B_5H_9 、 B_6H_{11} 、 B_6H_{10} 、 B_6H_{12} 、 AlCl_3 等を挙げることができる。不純物元素を含む化合物は、1種用いても2種以上併用してもよい。

不純物元素を成分として含む化合物は、ガス状態で直接、或いは水素を含むガスと混合して成膜空間内に導入しても差支えないし、或いは成膜用の原料ガスと同様に、活性化空間であらかじめ活性化して、その後成膜空間に導入することもできる。

本発明において、活性化空間(A)で前駆体を生

ることができる。

具体的には例えば、Ti, Nd, Cr, Mo, W, Fe, Ni, Co, Rh, Pd, Mn, Ag, Zn, Cd, Pd-Ag, Ni-Cr, W-Th, W-Re, W-Moなどが挙げられる。

本発明に於いて、活性化空間(B)と成膜空間との間に設けられる遷移金属から成る発熱体の基体からの距離は、基体の熱による損傷を防ぐこと、あるいは前駆体の効率良い基体への移動などの点から、好適には1~200mm、より好適には2~100mm、最適には5~50mmとされるのが望ましい。

又、本発明において、活性化空間(B)と成膜空間との間に設けられる遷移金属から成る発熱体の発熱温度は、好適には100℃~3000℃、より好適には200℃~2500℃、最適には500℃~2000℃とされるのが望ましい。

本発明で用いられるマイクロ波放電は、プラズマ発生灯を用いる方法及び活性化室内へ直接導波管からマイクロ波を導入する方法等によって発生させられる。

成させる方法としては、各々の条件、装置を考慮してマイクロ波、RF、低周波、DC等の電気エネルギー、ヒーター加熱、赤外線加熱等の熱エネルギー、光エネルギー等の活性化エネルギーが使用されるが、所望により上記励起エネルギーに加えて触媒との接触又は添加を行なっても良い。成膜用の原料ガスの複数をを用いる場合には、予め混合して活性化空間内に導入することもできるし、あるいはこれらの成膜用の原料ガスを夫々独立した供給源から各個別に供給し、活性化空間に導入することもできる。

本発明で用いられる発熱体となる遷移金属としては、昇華、飛散などにより堆積膜中へ混入しにくいものを選ぶことが望ましく、また、これらを用いて活性化する際に、これらが混入しにくい活性化条件を選ぶ必要がある。

その様な材料としては、周期律表第4周期あるいは第5周期、第6周期の元素の中の金属及び合金を挙げることができ、これらの中でも、IV、V、VI、VII Ⅷ族に属する遷移金属を好適に用い

また、本発明において、活性化空間(A)にて生成された前駆体を成膜空間へ導入する方法としては、活性化空間(B)及び遷移金属の単体又は合金より成る網状の発熱体によって生成された活性種との混合、化学反応が十分に行われる方法が工夫される必要がある。たとえば、前記網状の発熱体の網目又は孔の間から細管を交互もしくは数個の間隔ごとに押して成膜空間へ導入する方法、あるいはメッシュの近傍に小径もしくはスリット状の穴加工をした導入管を設置し導入する方法等が採用される。

次に本発明方法及び装置によって形成される堆積膜を領域利用したPIN型ダイオード・デバイスの典型的な例を挙げて本発明を説明する。

第4図は本発明によって得られる典型的なPIN型ダイオード・デバイスの構成例を説明する為の模式図である。

図中、401は基体、402及び407は薄膜電極、403は半導体膜であり、水素原子(H)及び/又はハロゲン原子(X)を含有するアモルファ

スシリコンで構成される n 型 $a\text{-Si(H,X)}$ 層 404、 i 型の $a\text{-Si(H,X)}$ 層又は水素原子(H)及び/又はハロゲン原子(X)を含有するアモルファスシリコンゲルマニウムで構成される $a\text{-Si:Ge(H,X)}$ 層 405、 p 型の $a\text{-Si(H,X)}$ 層 406 によって構成される。408 は外部電気回路装置と結合される導線である。基体 401 としては導電性、反導電性、電気絶縁性のものが用いられる。基体 401 が導電性である場合には、導膜電極 402 は省略しても差支えない。反導電性基板としては、例えば Si 、 Ge 、 GaAs 、 ZnO 、 ZnS 等の半導体が挙げられる。導膜電極 402、407 としては例えば Ni 、 Cr 、 Al 、 Cr 、 Mo 、 Au 、 Ir 、 Nb 、 Ta 、 V 、 Ti 、 Pt 、 Pd 、 In_2O_3 、 SnO_2 、 $\text{ITO}(\text{In}_2\text{O}_3 + \text{SnO}_2)$ 等の導膜を、真空蒸着、電子ビーム蒸着、スパッタリング等の処理で基体 401 上に設けることによって得られる。電極 402、407 の導膜としては、好ましくは $30 \sim 5 \times 10^4 \text{ \AA}$ 、より好ましくは $100 \sim 5 \times 10^3 \text{ \AA}$ とされるのが望ましい。 $a\text{-Si(H,X)}$ の半導体層を構成する

ましい。次に第5図は本発明によって得られる典型的な光導電部材の構成例を説明する為の模式図である。第5図に示す光導電部材 504 は、電子写真用像形成部材として適用させ得るものであって、光導電部材用としての支持体 501 の上に、必要に応じて設けられる中間層 502、及び感光層 503 で構成される層構成を有している。

支持体 501 としては、導電性でも電気絶縁性であっても良い。導電性支持体としては、例えば Ni-Cr 、ステンレス、 Al 、 Cr 、 Mo 、 Au 、 Ir 、 Nb 、 Ta 、 V 、 Ti 、 Pt 、 Pd 等の金属又はこれ等の合金が挙げられる。

電気絶縁性支持体としては、ポリエステル、ポリエチレン、ポリカーボネート、セルローズアセテート、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリスチレン、ポリアミド等の合成樹脂のフィルム又はシート、ガラス、セラミック等が通常使用される。これらの電気絶縁性支持体は、好適には少なくともその一方の表面が導電処理され、該導電処理された表面側に他の層

膜体を必要に応じて n 型又は p 型とするには、層形成の際に、不純物元素のうち n 型不純物又は p 型不純物、あるいは両不純物を形成される層中にその量を制御し乍らドーピングしてやる事によって形成される。 n 型、 i 型及び p 型の $a\text{-Si(H,X)}$ 層又は i 型の $a\text{-Si:Ge(H,X)}$ 層を形成するには、本発明方法により成膜空間にケイ素又はゲルマニウム、炭素、ハロゲンを含む化合物より生成される前駆体が導入され、また、これとは別に水素ガスと必要に応じて不純物元素を成分として含む化合物のガスより生成される活性種を導入し、導入されたこれらの前駆体及び活性種等は、遷移金属の単体又は合金より成るメッシュ状の発熱体の作用下で化学反応を起こし、基体 401 上に堆積膜が形成される。 n 型及び p 型の $a\text{-Si(H,X)}$ 層の層厚としては、好ましくは $100 \sim 10^4 \text{ \AA}$ 、より好ましくは $300 \sim 2000$ の範囲が望ましい。また、 i 型の $a\text{-Si(H,X)}$ 層又は、 $a\text{-Si:Ge(H,X)}$ 層の層厚としては、好ましくは $500 \sim 10^4 \text{ \AA}$ より好ましくは $1000 \sim 10000$ の範囲が望

が設けられるのが望ましい。

例えばガラスであればその表面が Ni-Cr 、 Al 、 Cr 、 Mo 、 Au 、 Ir 、 Nb 、 Ta 、 V 、 Ti 、 Pt 、 Pb 、 In_2O_3 、 SnO_2 、 $\text{ITO}(\text{In}_2\text{O}_3 + \text{SnO}_2)$ 等の導膜を設ける事によって導電処理され、或いはポリエステルフィルム等の合成樹脂フィルムであれば、 Ni-Cr 、 Al 、 Ag 、 Pb 、 Zn 、 Ni 、 Au 、 Cr 、 Mo 、 Au 、 Ir 、 Nb 、 Ta 、 V 、 Ti 、 Pt 等の金属で真空蒸着、電子ビーム蒸着、スパッタリング等で処理し、又は前記金属でラミネート処理して、その表面が導電処理される。支持体の形状としては、円筒状、ベルト状、板状等、任意の形状とし得、所望によって、その形状が決定されるが、例えば、第5図の光導電部材 504 を電子写真用像形成部材として使用するのであれば、連続高速複写の場合には、無端ベルト状又は円筒状とするのが望ましい。

中間層 502 には、例えば支持体 501 の側から感光層 503 中へのキャリアの流入を効果的に阻止し且つ電磁波の照射によって感光層 503 中に生じ、支持体 501 の側に向かって移動するフ

トキキャリアの透光層503の側から支持体501の側への通過を容易に許す機能を有する。

この中間層502は、 $a\text{-Si(H,X)}$ で構成されると共に、電気伝導性を支配する物質として、例えばホウ素(B)等のp型不純物あるいは燐(P)等のn型不純物が含有されている。

本発明において、中間層502中に含有されるB、P等の伝導性を支配する物質の含有量としては、好適には、 $0.001 \sim 5 \times 10^{-4}$ atomic ppm、より好適には $0.5 \sim 1 \times 10^{-4}$ atomic ppm、最適には $1 \sim 5 \times 10^{-3}$ atomic ppmとされるのが望ましい。

中間層502が透光層503と構成成分が類似、或いは同じである場合には中間層502の形成に続けて透光層503の形成まで連続的に行うことができる。その場合には、中間層形成用の原料としてケイ素とハロゲンを含む化合物より生成された前駆体が導入され、またこれとは別に水素ガスと、必要に応じて不純物元素を成分として含む化合物より生成される活性種を支持体501を

設置してある成膜空間に導入する。

成膜空間に導入されたこれらの前駆体及び活性種等は遷移金属の単体又は合金より成るメッシュ状の発熱体の作用下で前記支持体501上に中間層502を形成させる。

中間層502を形成させる際に活性化空間に導入されて前駆体を生成するケイ素とハロゲンを含む化合物としては、例えば容易に SiF_2 の加シラジカルを生成する化合物を前記の中の化合物より選択するのがより望ましい。

中間層502の層厚は、好ましくは、 $30 \text{ \AA} \sim 10 \mu$ 、より好適には $40 \text{ \AA} \sim 8 \mu$ 、最適には $50 \text{ \AA} \sim 5 \mu$ とされるのが望ましい。

透光層503は、例えば $a\text{-Si(H,X)}$ 又は $a\text{-Si:Ge(H,X)}$ で構成され、レーザー光等の照射によってフォトリヤを発生する電荷発生機能と、該電荷を輸送する電荷輸送機能の両機能を有する。

透光層503の層厚としては、好ましくは、 $1 \sim 100 \mu$ 、より好適には $1 \sim 80 \mu$ 、最適には $2 \sim 50 \mu$ とされのが望ましい。

透光層503はノンドープの $a\text{-Si(H,X)}$ 層又は $a\text{-Si:Ge(H,X)}$ 層であるが、所望により中間層502に含有される伝導特性を支配する物質の極性とは別の極性(例えばn型)の伝導特性を支配する物質を含有させてもよいし、あるいは、同極性の伝導特性を支配する物質を中間層502に含有される実際の量が多い場合には、該量よりも一段と少ない量にして含有させてもよい。

透光層503の形成の場合も、本発明の方法によって成されるのであれば中間層502の場合と同様に、中間層502上に透光層503を形成せればよい。

〔実施例〕

以下本発明の具体的実施例を示す。

〔実施例1〕

第1図に示した装置を用い、以下の加き操作によって第4図に示したPIN型ダイオードを作製した。

第1図において、101は成膜室であり、内部の基体支持台111上に所望の基体110が載置されている。112は基体加熱用ヒーターであり、導線113を介して給電され発熱する。該ヒータ112は成膜前に基体110を加熱処理したり、成膜後に形成された膜の特性を一層向上させる為にアニール処理したり、また必要に応じて成膜中に基体110を加熱する際に使用される。本発明方法を実施例するにあたって、基体を加熱する場合には、基体加熱温度は好ましくは $30 \sim 450^\circ\text{C}$ 、より好ましくは $50 \sim 350^\circ\text{C}$ であることが望ましい。114は基体温度をモニタする熱電対であり、導線115を介して不図示の温度表示器に接続されている。

105はガス導入管であり、成膜用の原料ガスは不図示のガス供給源より、該ガス導入管105

を介して活性化室(A) 107に導入される。108は成膜用の原料ガスを活性化するための活性化手段であり、該原料ガスは活性化室(A) 107であらかじめ活性化されて前駆体とされ、輸送管108を経て分岐され導入管109より成膜室101内へ導入される。該導入管109は活性化室(B) 103内を通過して、遷移金属の単体又は合金より成るメッシュ状の発熱体102のメッシュの間から成膜室101内へ導かれている。該メッシュ状発熱体102は活性化室(B) 103と成膜室101との境界に設けられており、各室を分離している。また、該メッシュ状発熱体102は導線122より給電され発熱する。一方、ガス導入管104から水素を含むガスが活性化室(B) 103内へ導入される。マイクロ波発生装置121より発生したマイクロ波は、導波管120を経て直接マイクロ波導入用窓119から活性化室(B) 103内へ導入され、導入管104から導入される水素を含むガスはマイクロ波の作用下でプラズマ状態となり活性化さ

SiF_2^* を生成させ、該 SiF_2^* を成膜室101へ輸送管108、導入管109を経て導入した。

また他方、導入管104より H_2 ガス10 SCCM及び H_2 ガスで1500 ppmに希釈した BF_3 ガスを5 SCCMで活性化室(B) 103内へ導入した。

活性化室(B) 103内へはマイクロ波発生装置121で発生した250Wのマイクロ波が導波管120を経て導入窓119より直接導入されプラズマが生起され、ここで生じた活性化水素等は、さらに1800℃に加熱したタングステンより成るメッシュ状発熱体102を通過し基体上へふりそそがれる。この状態で、成膜時の圧力を0.5 Torrに保ちながら、ITO膜402上に約350のp型の $\alpha\text{-Si}(\text{H}, \text{X})$ 膜404を成膜した。

メッシュ状発熱体102、202、302、602に用いる針金の太さは、好ましくは10~0.01 mm、より好ましくは5~0.05 mm、最適には3~0.1 mmで、目の開きは使用するマイクロ波の波長の1/4以下であることが好ましい。

れ、活性化水素等となり、メッシュの間より基体方向へ向けて導入される。導入された前駆体と活性種とは触媒効果を有する。

遷移金属の単体又は合金より成るメッシュ状の発熱体102の作用下で化学反応を起こし、基体上に所望の堆積膜が形成される。117は開度調整可能な排気バルブ、118は排気管で不図示の排気装置に接続されている。116は基体支持台111を上下動させるための駆動治具、123は圧力計である。

まず、1000 ÅのITO膜402を蒸着したコーニング7059ガラス基体401を支持台に設置し、 10^{-6} Torrに減圧した後、ヒーター112により、ガラス基板401を200℃に加熱した。

活性化室(A) 107を赤外線加熱炉106により加熱し、約650℃に保ち、そこへガス導入管105を通じて、不図示のポンプより Si_2F_6 を20 SCCM導入することにより、前駆体としての

次に、 H_2 ガスで希釈した BF_3 ガスの供給を止め H_2 ガスの流量を20 SCCMとし導入管104より活性化室(B) 103へ導入した以外は同様の成膜条件で成膜した。

その結果p型の $\alpha\text{-Si}(\text{H}, \text{X})$ 膜404上に約4500 Åのi型の $\alpha\text{-Si}(\text{H}, \text{X})$ 膜405を成膜した。

次に、 H_2 ガスの流量を10 SCCMとし、さらに H_2 ガスで2500 ppmに希釈した PF_5 ガスを5 SCCM導入管104より活性化室(B) 103へ導入した以外はp層、i層成膜時と同様の成膜条件で成膜した。その結果i型の $\alpha\text{-Si}(\text{H}, \text{X})$ 膜405上に約400 Åのn型 $\alpha\text{-Si}(\text{H}, \text{X})$ 膜406を成膜した。

次いで、上記方法で得られたPIN型の $\alpha\text{-Si}(\text{H}, \text{X})$ 膜試料を真空蒸着層にいれ、真空度 1×10^{-8} Torrで電子ビーム加熱によりN型 $\alpha\text{-Si}(\text{H}, \text{X})$ 膜408上に直径11.3mmのAg電極を1000形成し、PIN型のダイオードを得た。かくし

て得られたダイオード素子（面積 1 cm^2 ）に、ITO膜側より光照度 100 mW/cm^2 の白色光を照射したところ、従来のものより変換効率で15%以上改善された値が得られた。

【実施例2】

実施例1において、赤外線加熱炉106を高周波発生装置に変え、P型及びn型の $\alpha\text{-Si(H,X)}$ 膜の成膜時においては、活性化室(A)107内へガス導入管105を通じて、不図示のポンプよりSIF₄を30SCCN導入し、80Wの高周波放電を生起させた以外は同様の成膜条件で成膜した。また、I型の $\alpha\text{-Si(H,X)}$ 膜のかわりに活性化室(A)107内へガス導入管105を通じて、不図示のポンプよりSIF₄を20SCCN、GeF₄（5%SiF₄希釈）を5SCCN導入し、50Wの高周波放電を生起させた以外は同様の成膜条件で $\alpha\text{-Si:Ge(H,X)}$ 膜を成膜した。

この様にして得られたPIN型の $\alpha\text{-Si(H,X)}/\alpha\text{-Si:Ge(H,X)}/\alpha\text{-Si(H,X)}$ 積層膜を、実施例1と同様の電極処理をしITO膜側より光照度100

表示器に接続されている。

205はガス導入管であり、成膜用の原料ガスは不図示のガス供給源より、該ガス導入管205を介して活性化室(A)207に導入される。206は成膜用の原料ガスを活性化するための活性化手段であり、該原料ガスは活性化室(A)207であらかじめ活性化されて前駆体とされ、輸送管208を経て導入管209より成膜室201内へ導入される。該導入管209には小径又はスリット状の穴加工がされており遷移金属の単体又は合金より成るメッシュ状の発熱体202と基体210との間に配設されている。該メッシュ状発熱体202は活性化室(B)203と成膜室201との境界に設けられており、各室を分離している。また、該メッシュ状発熱体202は導線222より給電され発熱する。一方、ガス導入管204から水素を含むガスが活性化室(B)203内へ導入される。マイクロ波発生装置221より発生したマイクロ波は、導線220を経て直接マイクロ波導入用窓219から活性化

mW/cm^2 の白色光を照射したところ、従来のものより光電変換効率で20%以上改善された値が得られた。

【実施例3】

第2図に示した装置を用い、以下の如き操作によって第4図に示したPIN型ダイオードを作製した。

第2図において、201は成膜室であり、内部の基体支持台211上に所望の基体210が設置されている。212は基体加熱用ヒーターであり、導線213を介して給電され発熱する。該ヒーター212は成膜前に基体210を加熱処理したり、成膜後に形成された膜の特性を一層向上させる為にアニール処理したり、また必要に応じて成膜中に基体210を加熱する際に使用される。本発明方法を実施するにあたって、基体を加熱する場合には、基体加熱温度は好ましくは30～450℃、より好ましくは50～350℃であることが望ましい。214は基体温度をモニタする熱電対であり、導線215を介して不図示の温度

室(B)203内へ導入され、導入管204から導入される水素を含むガスはマイクロ波の作用下でプラズマ状態となり活性化され、活性化水素等となり、メッシュの間より基体方向へ向けて導入される。導入された前駆体と活性種とは触媒効果を有する。

遷移金属の単体又は合金より成るメッシュ状の発熱体202の作用下で化学反応を起こし、基体上に所望の堆積膜が形成される。217は開度調整可能な排気バルブ、218は排気管で不図示の排気装置と接続されている。216は基体支持台211を上下動させるための駆動治具、223は圧力計である。

まず、 1000 \AA のITO膜402を蒸着したコーニング7059ガラス基体401を支持台に設置し、 10^{-8} Torr に減圧した後、ヒーター212により、ガラス基板401を200℃に加熱した。

活性化室(A)207を赤外線加熱炉206に

より加熱し、約650℃に保ち、そこへガス導入管205を通じて、不図示のポンプよりSiF₄を25SCCM導入することにより、前駆体としてのSiF₂を生成させ、該SiF₂を成膜室201へ輸送管208、導入管209を経て導入した。

また他方、導入管204よりH₂ガス10SCCM及びH₂ガスで1500ppmに希釈したBF₃ガスを8SCCMで活性化室(B)203内へ導入した。

活性化室(B)203内にはマイクロ波発生装置221で発生した250Wのマイクロ波が導波管220を経て導入窓219より直接導入されプラズマが生起され、ここで生じた活性化水素等は、さらに1800℃に加熱したタングステンより成るノッシュ状発熱体202を通過し基体上へふりそそがれる。この状態で、成膜時の圧力を0.4 Torrに保ちながら、ITO膜402上に約300Åのp型のa-Si(H,X)膜404を成膜した。

次に、H₂ガスで希釈したBF₃ガスの供給を止めH₂ガスの流量を30SCCMとし導入管204よ

り活性化室(B)203へ導入した以外は同様の成膜条件で成膜した。

その結果p型のa-Si(H,X)膜404上に約4500Åのi型のa-Si(H,X)膜405を成膜した。

次に、H₂ガスの流量を20SCCMとし、さらにH₂ガスで2500ppmに希釈したPF₅ガスを8SCCM導入管204より活性化室(B)203へ導入した以外はp層、i層成膜時と同様の成膜条件で成膜した。その結果i型のa-Si(H,X)膜405上に約400ÅのN型a-Si(H,X)膜406を成膜した。

次いで、上記方法で得られたPIN型のa-Si(H,X)膜試料を真空蒸着層にいれ、真空度 1×10^{-6} Torrで電子ビーム加熱によりN型a-Si(H,X)膜406上に直径11.3mmのAg電極を1000形成し、PIN型のダイオードを得た。かくして得られたダイオード素子(面積1cm²)に、ITO膜側より光照度100mW/cm²の白色光を照射したとこ

ろ、従来のものより変換効率で12%以上改善された値が得られた。

[実施例5]

第3図に示した装置を用い、以下の如き操作によって第4図に示したPIN型ダイオードを作製した。

第3図において、301は成膜室であり、内部の基体支持台311上に所望の基体310が載置されている。312は基体加熱用ヒーターであり、導線313を介して給電され発熱する。該ヒータ312は成膜前に基体310を加熱処理したり、成膜後に形成された膜の特性を一層向上させる為にアニール処理したり、また必要に応じて成膜中に基体310を加熱する際に使用される。本発明方法を実施するにあたって、基体を加熱する場合には、基体加熱温度は好ましくは30~450℃、より好ましくは50~350℃であることが望ましい。314は基体温度をモニタする熱電対であり、導線315を介して不図示の温度表示器に接続されている。

305はガス導入管であり、成膜用の原料ガス

ろ、従来のものより変換効率で12%以上改善された値が得られた。

[実施例4]

実施例3において、赤外線加熱炉206を高周波発生装置に変え、p型及びn型のa-Si(H,X)膜の成膜時においては、活性化室(A)207内へガス導入管205を通じて、不図示のポンプよりSiF₄を35SCCM導入し、80Wの高周波放電を生起させた以外は同様の成膜条件で成膜した。また、i型のa-Si(H,X)膜のかわりに活性化室(A)207内のガス導入管205を通じて、不図示のポンプよりSiF₄を25SCCM、GeF₄(5%SiF₄希釈)を8SCCM導入し、50Wの高周波放電を生起させた以外は同様の成膜条件でa-Si:Ge(H,X)膜を成膜した。

この様にして得られたPIN型のa-Si(H,X)/a-Si:Ge(H,X)/a-Si(H,X)積層膜を、実施例3と同様の電極処理をしITO膜側より光照度100mW/cm²の白色光を照射したところ、従来のものより光電変換効率で18%以上改善された値が得

は不図示のガス供給源より、該ガス導入管305を介して活性化室(A)307に導入される。306は成膜用の原料ガスを活性化するための活性化手段であり、該原料ガスは活性化室(A)307であらかじめ活性化されて前駆体とされ、輸送管308を経て導入管309より成膜室301内へ導入される。該導入管309には小径又はスリット状の穴加工がされており、遷移金属の単体又は合金より成るメッシュ状の発熱体302と基体310との間に配設されている。該メッシュ状発熱体302は活性化室(B)303と成膜室301との境界に設けられており、各室を分離している。また、該メッシュ状発熱体302は導線322より給電され発熱する。一方、ガス導入管104から水素を含むガスが活性化室(B)303内へ導入される。マイクロ波発生装置321より発生したマイクロ波は、導波管320を経てプラズマ発生炉319へ供給され、活性化室(B)303内で導入管104から導入された水素ガスを含むガスはマイクロ波の作用下でプラズ

を20SCCN導入することにより、前駆体としての SiF_2^* を生成させ、該 SiF_2^* を成膜室101へ輸送管308、導入管309を経て導入した。

また他方、導入管304より H_2 ガス15SCCN及び H_2 ガスで1500ppmに希釈した BF_3 ガスを5SCCNで活性化室(B)303内へ導入した。

活性化室(B)303内にはマイクロ波発生装置321で発生した300Wのマイクロ波が導波管320を経てプラズマ発生炉319内へ導入されプラズマが生起され、ここで生じた活性化水素等は、さらに1800℃に加熱したタングステンより成るメッシュ状発熱体302を通過し基体上へふりそそがれる。この状態で、成膜時の圧力を0.8 Torrに保ちながら、ITO膜402上に約250Åのp型の $\alpha\text{-Si(H,X)}$ 膜404を成膜した。

次に、 H_2 ガスで希釈した BF_3 ガスの供給を止め H_2 ガスの流量を2SCCNとし導入管304より活性化室(B)303へ導入した以外は同様の成膜条件で成膜した。

マ状態となり活性化され、活性化水素等となり、メッシュの間より基体方向へ向けて導入される。導入された前駆体と活性種とは触媒効果を有する。

遷移金属の単体又は合金より成るメッシュ状の発熱体302の作用下で化学反応を起こし、基体上に所望の堆積膜が形成される。317は開度調整可能な排気バルブ、318は排気管で不図示の排気装置と接続されている。316は基体支持台311を上下動させるための駆動治具、323は圧力計である。

まず、1000ÅのITO膜402を蒸着したコーニング7059ガラス基体401を支持台に載置し、 10^{-6} Torrに減圧した後、ヒーター312により、ガラス基板401を200℃に加熱した。

活性化室(A)307を赤外線加熱炉306により加熱し、約850℃に保ち、そこへガス導入管305を通じて、不図示のポンプより Si_2F_6

その結果p型の $\alpha\text{-Si(H,X)}$ 膜404上に約5500Åのi型の $\alpha\text{-Si(H,X)}$ 膜405を成膜した。

次に、 H_2 ガスの流量を1SCCNとし、さらに H_2 ガスで2500ppmに希釈した PF_5 ガスを10SCCN導入管304より活性化室(B)303へ導入した以外はp層、i層成膜時と同様の成膜条件で成膜した。その結果i型の $\alpha\text{-Si(H,X)}$ 膜405上に約450ÅのN型 $\alpha\text{-Si(H,X)}$ 膜406を成膜した。

次いで、上記方法で得られたPIN型の $\alpha\text{-Si(H,X)}$ 膜試料を真空蒸着層にいれ、真空度 1×10^{-8} Torrで電子ビーム加熱によりN型 $\alpha\text{-Si(H,X)}$ 膜406上に直径11.3mmのAg電極を1000形成し、PIN型のダイオードを得た。かくして得られたダイオード素子(面積 1cm^2)に、ITO膜側より光照度 $100\text{mW}/\text{cm}^2$ の白色光を照射したところ、従来のものより変換効率で12%以上改善された値が得られた。

【実施例6】

実施例5において、赤外線加熱炉306を高周波発生装置に変え、p型及びn型の α -Si(H,X)膜の成膜時においては、活性化室(A)307内へガス導入管305を通じて、不図示のポンプより SiF_4 を25SCCM導入し、80Wの高周波放電を生起させた以外は同様の成膜条件で成膜した。また、i型の α -Si(H,X)膜のかわりに活性化室(A)307内のガス導入管305を通じて、不図示のポンプより SiF_4 を20SCCM、 GeF_4 (5% SiF_4 希釈)を5SCCM導入し、80Wの高周波放電を生起させた以外は同様の成膜条件で α -Si:Ge(H,X)膜を成膜した。

この様にして得られたPIN型の α -Si(H,X)/ α -Si:Ge(H,X)/ α -Si(H,X)積層膜を、実施例5と同様の電極処理をしITO膜側より光強度100mW/cm²の白色光を照射したところ、従来のものより光電変換効率で17%以上改善された値が得られた。

【実施例7】

活性化手段であり、該原料ガスは活性化室(A)607であらかじめ活性化されて前駆体とされ、輸送管608を経て分岐され導入管609より成膜室601内へ導入される。該導入管609は活性化室(B)603を通過して、遷移金属の単体又は合金より成るメッシュ状の発熱体602のメッシュの間から成膜室601内へ導かれている。該メッシュ状発熱体602は活性化室(B)603と成膜室601との境界に設けられており、各室を分離している。また、該メッシュ状発熱体602は導線618より給電され発熱する。一方、ガス導入管604から水素を含むガスが活性化室(B)603内へ導入される。マイクロ波発生装置617より発生したマイクロ波は、導波管616を経て直接マイクロ波導入用窓615から活性化室(B)603内へ導入され、導入管604から導入される水素を含むガスはマイクロ波の作用下でプラズマ状態となり活性化され、活性化水素等となり、メッシュの間より基体方向へ向けて導入される。導入された前駆体と活性種とは触媒効

第6図に示した装置を使い、以下の如き操作によって第5図に示した如き層構成のドラム状電子写真用像形成部材を作成した。

第6図において、601は成膜室であり、内部の円筒状基体610が設置されている。611は円筒状基体加熱用ヒーターであり、該ヒーター611は成膜前に円筒状基体610を加熱処理したり、成膜後に形成された膜の特性を一層向上させる為にアニール処理したり、また必要に応じて成膜中に円筒状基体610を加熱する際に使用される。本発明方法を実施例するにあたって、基体を加熱する場合には、基体加熱温度は好ましくは30~450℃、より好ましくは50~350℃であることが望ましい。612は基体温度をモニタする熱電対であり、不図示の温度表示器に接続されている。

605はガス導入管であり、成膜用の原料ガスは不図示のガス供給源より、該ガス導入管605を介して活性化室(A)607に導入される。608は成膜用の原料ガスを活性化するための活

果を有する。

遷移金属の単体又は合金より成るメッシュ状の発熱体602の作用下で化学反応を起こし、基体上に所望の堆積膜が形成される。613は開度調節可能な排気バルブ、614は排気管で不図示の排気装置に接続されている。623は成膜時の圧力を測定するための圧力計である。

まず、成膜室601内にAl製シリンダー状基体610を設置し、基体加熱用ヒーター611により約200℃に加熱した。

活性化室(A)607を赤外線加熱炉606により加熱し、約650℃に保ち、そこへガス導入管605を通じて、不図示のポンプより Si_2F_6 を80SCCM導入することにより、前駆体としての SiF_2 を生成させ、該 SiF_2 を成膜室601へ輸送管608、導入管609を経て導入した。

また他方、導入管604より H_2 ガス60SCCM及び H_2 ガスで2500ppmに希釈した BF_3 ガスを20SCCMで活性化室(B)603内へ導入した。活性化室(B)603内へはマイクロ波発

生装置617で発生した350Wのマイクロ波が導波管616を経て導入窓615より直接導入されプラズマが生起され、ここで生じた活性化水素等は、さらに1800℃に加熱したタングステンより成るメッシュ状発熱体602を通過し基体上へふりそそがれる。この状態で、成膜時の圧力を0.7Torrに保ちながら、Alシリンダー状基体610上に約350Åのp+型のa-Si(H,X)層502を成膜した。

次に、BF₃ガスの導入をやめ、Si₂F₆ガスを300SCCM、H₂ガスを400SCCMとすることにより、ノンドープのa-Si(H,X)層503を形成した。

〔比較例1〕

SiF₄、SiH₄、H₂、B₂H₆の各ガスを使用して、13.56MHzの高周波装置を備えた一般的なプラズマCVD法により、第5図に示す層構成のドラム状電子写真用像形成部材を形成した。

実施例7及び比較例1で得られたドラム状の電子写真用像形成部材の製造条件と性能を第1表に

示した。

第1表

項 目 \ 実施例	実施例7	比較例1
ケイ素とハロゲンを含む原料ガス	Si ₂ F ₆	
水素を含む原料ガス活性化手段	H ₂ (マイクロ波 タングステンメッシュ)	
ケイ素とハロゲンを含む原料ガス導入量 水素を含む原料ガス導入量	300 SCCM 400 SCCM	
原料ガスボンベからの導入量		SiF ₄ 200 SCCM SiH ₄ 100 SCCM H ₂ 100 SCCM
成 膜 室 内 圧	0.7 Torr	1.0 Torr
成 膜 速 度	20 Å/sec	5 Å/sec

第 1 表 (続き)

項 目 \ 実施例	実施例 7	比較例 1
RF 放電パワー		1.5 W/cm ²
感光層 13 の層厚	20 μm	20 μm
ドラム状の電子写真用像形成部材 10 本中の平均画像欠陥の数	2 個	18 個
周方向受容電位むら 母線 "	±10 V ±14 V	±28 V ±34 V
備 考	本発明方法による 実施例	従来からのプラズマ CVD による例 基体温度…250℃

【実施例 8～12】

実施例 1 において、タングステンより成るメッシュ状発熱体 102 を Pt, Ni, W-Re, Mo, Ti に変えた以外は同様の成膜条件で PIN 型の a-Si(H, X) 膜を作製し評価を行った結果を第 2 表に示した。

【実施例 13～17】

実施例 4 において、タングステンより成るメッシュ状発熱体 402 を Pt, Ni, W-Re, Mo, Ti に変えた以外は同様の成膜条件で PIN 型の a-Si(H, X) / a-Si:Ge(H, X) / a-Si(H, X) 膜を作製し評価を行った結果を第 3 表に示した。

第 2 表

実施例 項目	メッシュ材質	発熱温度	光電変換効率
8	Pt	1000℃	従来よりも 15%以上向上
9	Ni	700℃	従来よりも 10%以上向上
10	W-Re	1600℃	従来よりも 18%以上向上
11	Mo	1500℃	従来よりも 15%以上向上
12	Ti	800℃	従来よりも 12%以上向上

実施例 項目	メッシュ材質	加熱温度	光電変換効率
13	Pl	1000℃	従来よりも 18%以上向上
14	Ni	700℃	従来よりも 15%以上向上
15	W-Re	1600℃	従来よりも 22%以上向上
16	Mo	1500℃	従来よりも 18%以上向上
17	Ti	800℃	従来よりも 15%以上向上

【発明の効果】

本発明の堆積膜形成法及びその装置によれば、活性種の生成効率を飛躍的に向上することが可能となり、かつマイクロ波放電の基体表面への漏洩を防止でき、また前駆体と活性種との化学反応を促進できるため、形成される膜に所望される電気的、光学的、光導電的及び機械的特性が向上し、しかも基体を高温に保持することなく、高品質の堆積膜を得ることが可能となる。また、特に大面積にわたって堆積膜を形成する場合、再現性良く高効率で堆積膜を形成することができ、膜形成条件の管理の簡素化、膜の量産化を容易に達成することができる。

4. 図面の簡単な説明

第1図～第3図及び第6図はそれぞれ本発明の堆積膜形成装置の模式的概略図である。

第4図は本発明を用いて製造されるPIN型グイオードの構成例を説明するための模式図である。

第5図は本発明方法を用いて製造される電子写

真用像形成部材の構成例を説明するための模式図である。

101, 201, 301, 601…成膜室

102, 202, 302, 602…メッシュ

状発熱体

103, 203, 303, 603…活性化室

(B)

104, 204, 304, 604, 105,

205, 305, 605…ガス導入管

107, 207, 307, 607…活性化室

(A)

110, 210, 310…基体

112, 212, 312, 611…基体加熱

用ヒーター

610…円筒状基体

401…基体

402…薄膜電極

404…p型半導体層

405…i型半導体層

406…n型半導体層

504…電子写真用像形成部材

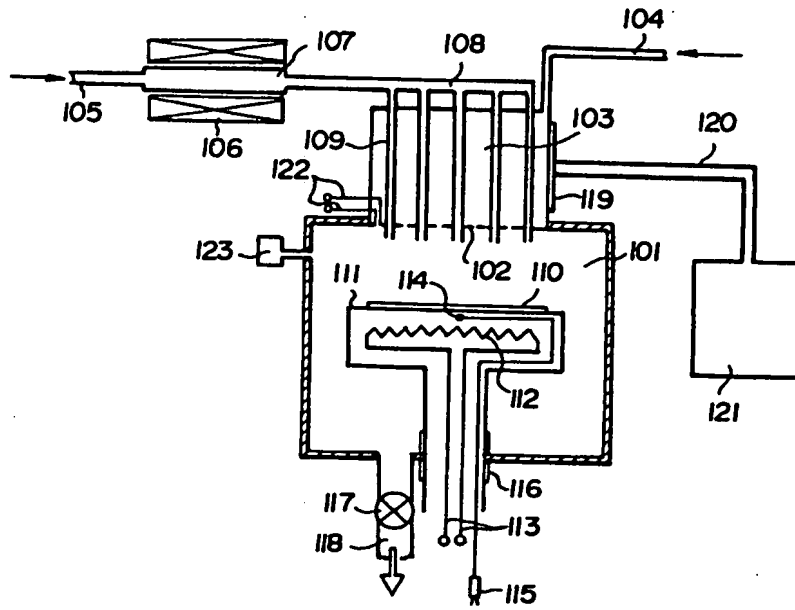
501…基体

502…中間層

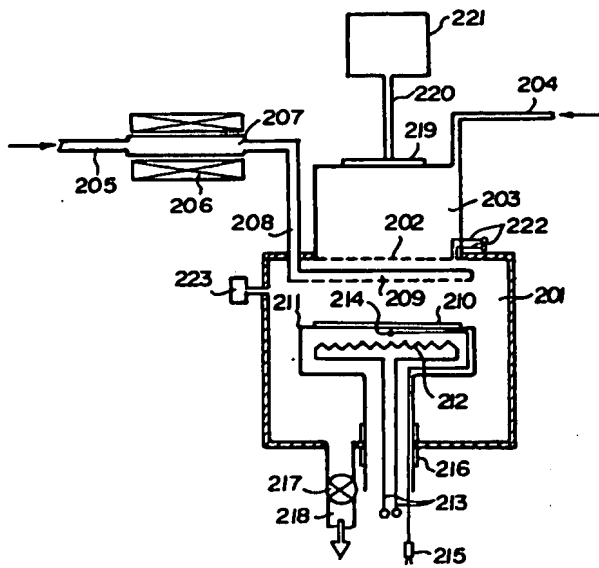
503…感光層

代理人 弁理士 山下 稔 平

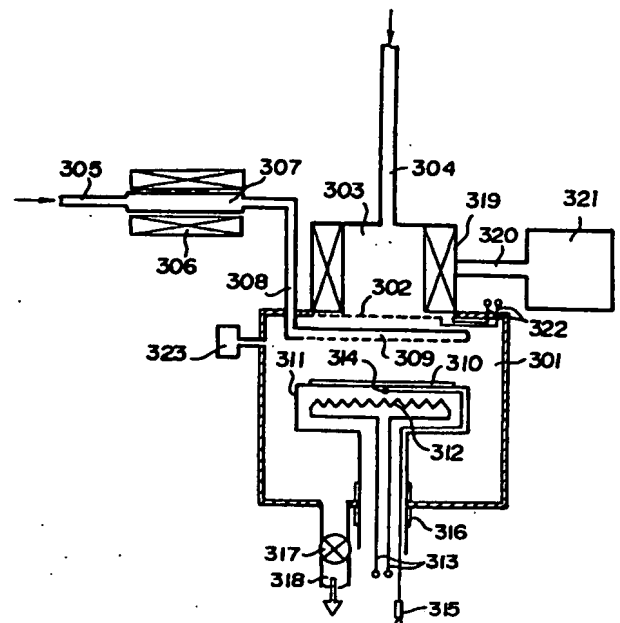
第 1 図



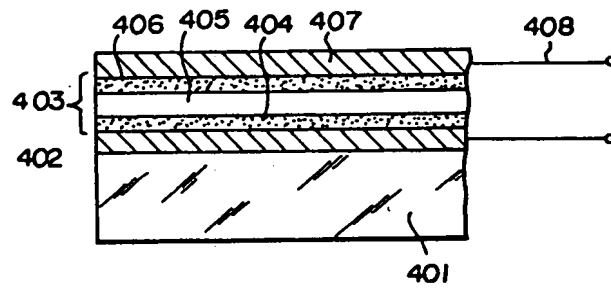
第 2 図



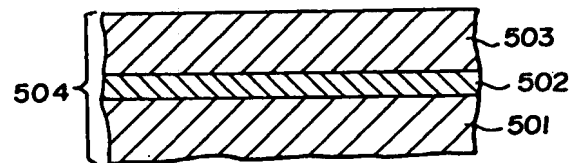
第 3 図



第 4 図



第 5 図



第 6 図

